

06

Влияние отжига на формирование high- k диэлектрика в системе W/ультратонкий HfO₂/Si-подложка

© В.И. Рудаков, Е.А. Богоявленская, Ю.И. Денисенко

Ярославский филиал Физико-технологического института РАН,
Ярославль
E-mail: valeryrudakov@rambler.ru

Поступило в Редакцию 26 июня 2012 г.

Методом высокочастотного магнетронного распыления изготовлены структуры W(150 nm)/HfO₂(5 nm)/Si(100), которые затем отжигались либо при 500°C в вакууме в течение 30 min, либо при 950°C в атмосфере аргона 12 s. Исследования вольт-фарадных характеристик структур показали, что высокотемпературный отжиг приводит к снижению максимальной удельной емкости в области аккумуляции (от $4.8 \cdot 10^{-6}$ до $3.2 \cdot 10^{-6}$ F/cm²) и диэлектрической проницаемости (от 27 до 23). С помощью времяпролетной вторично-ионной масс-спектрометрии установлено, что в ходе отжига наблюдается рост оксидной фазы WO_x на границе раздела W/HfO₂ и силикатной фазы HfSi_xO_y на границе раздела HfO₂/Si(100); при этом общая толщина оксидного слоя переходного состава превысила на 30% толщину исходной пленки HfO₂.

Дальнейшая миниатюризация электронных приборов на основе МОП (металл/оксид/полупроводник) транзисторов с неуклонным уменьшением размеров транзисторных элементов требует замены подзатворного SiO₂ на ультратонкие слои high- k диэлектрика, преимущественно на основе оксидов металлов с высокими значениями диэлектрической проницаемости k [1]. Основной целью данной замены является снижение параметра „эквивалентной толщины оксида“. Суть этого заключается в том, что с увеличением параметра k можно увеличивать физическую толщину диэлектрика d , при этом сохраняя (или даже увеличивая) удельную емкость диэлектрика и одновременно решая проблему токов утечки, обусловленных прямым туннелированием [2]. К числу наиболее широко применяемых high- k материалов относятся HfO₂ и диэлектрические соединения на его основе со значениями $k \approx 15-30$ [3]. Однако при нанесении HfO₂ непосредственно на Si-подложку проис-

ходит трудноконтролируемый рост переходного слоя, состав которого (SiO_2 , HfSi_x , HfSi_xO_y либо их комбинации) зависит от методов и режимов формирования пленки HfO_2 [4–6]. Следует заметить, что при использовании *high-k* диэлектриков остро присутствует проблема интеграции новых материалов в существующие технологии МОП. В частности, смена подзатворного диэлектрика SiO_2 на HfO_2 требует поиска альтернативного материала для затвора вместо легированного *poly-Si* с сопутствующими проблемами проникновения примеси через тонкий диэлектрик в подложку. Применительно к HfO_2 в качестве такого материала часто выступает металл вольфрам W. Он инертен, при отжиге не вступает во взаимодействие с никележащей стековой структурой на основе HfO_2 и имеет подходящее значение работы выхода, что улучшает характеристики приборов МОП с металлическим затвором [7,8].

Очевидно, электрические свойства структур типа W/ультратонкий HfO_2 Si(100) будут зависеть от химического состояния и структуры переходных слоев на нижней $\text{HfO}_2/\text{Si}(100)$ [1] и верхней W/ HfO_2 границах раздела, поэтому изучение особенностей образования и состава данных слоев является актуальным. Например, для структур данного типа требует уточнения вопрос о внутреннем источнике свободного кислорода, участвующего в диффузии и образовании оксидных фаз. В работе [7] источником диффузии кислорода названа пленка W. Наличие данного источника явилось причиной роста при отжиге тонкого слоя оксида кремния на границе раздела $\text{HfO}_2/\text{Si}(100)$ и уменьшения максимальной удельной емкости в области аккумуляции C_{max} на кривых вольт-фарадных характеристики (ВФХ) для структур МОП. В то же время результаты квантово-химического моделирования [8] указывают на то, что источником кислорода может быть сама пленка HfO_2 . В этом случае диффузия кислорода из HfO_2 приводит к образованию оксида вольфрама на границе раздела W/ HfO_2 . С учетом всего вышесказанного целью данной работы явилось исследование взаимосвязи между изменением электрических параметров (C_{max} , k) диэлектрика и изменением химического состава на нижней и верхней границах раздела структур типа W/ультратонкий $\text{HfO}_2/\text{Si}(100)$ при отжиге.

Для изготовления экспериментальных образцов в качестве подложек применялся кремний *p*-типа проводимости с удельным сопротивлением $12 \Omega \cdot \text{cm}$ ориентации (100). При нанесении пленки HfO_2 использовалась мишень особо чистого HfO_2 . Пленки HfO_2 толщиной 5 nm и пленки W толщиной 150 nm наносились на Si-подложку при

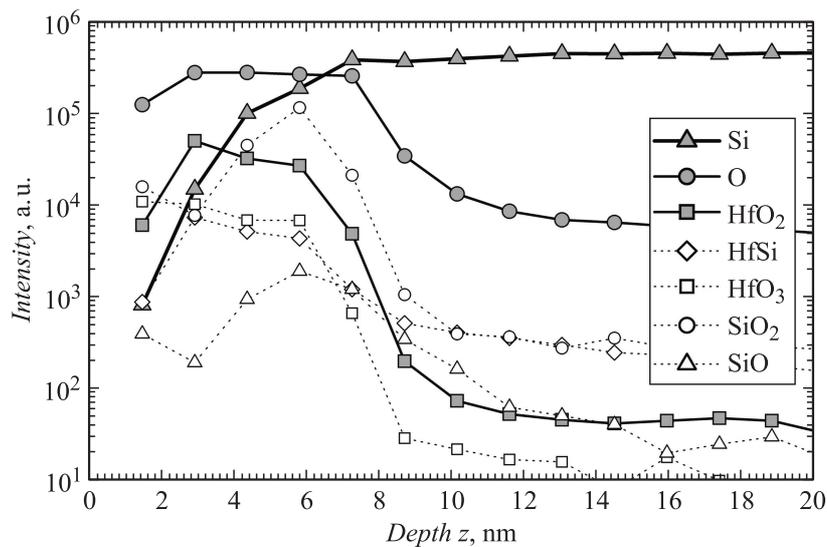


Рис. 1. Профили ВИМС для структуры W(150 nm)/HfO₂(5 nm)/Si(100) после БТО (950°C, 12 s, Ar) и плазмохимического удаления W.

температуре $\sim 25^\circ\text{C}$ в одном вакуумном цикле в плазме аргона Ar^+ методом высокочастотного магнетронного распыления с применением оборудования и режимов, описанных ранее в [9]. Полученные структуры W(150 nm)/HfO₂(5 nm)/Si(100) подвергались отжигу либо при температуре 500°C в вакууме в течение 30 min (в той же установке, где проводился процесс распыления), либо при температуре 950°C в атмосфере Ar в течение 12 s в реакторе быстрого термического отжига (БТО, TRA — Rapid Thermal Annealing). После отжига плазмохимическим травлением через фотомаску формировались W-контактные площадки. Для прецизионного контроля изменения по глубине состава оксидных фаз на обеих границах раздела данных структур снимались профили ВИМС (вторично-ионная масс-спектрометрия) с помощью времяпролетного масс-анализатора TOF.SIMS⁵. В качестве зондирующих ионов использовались однозарядные ионы Bi^+ , а первичного пучка — ионы Cs^+ с энергией 1 keV. С применением ВИМС проводилось два типа измерений.

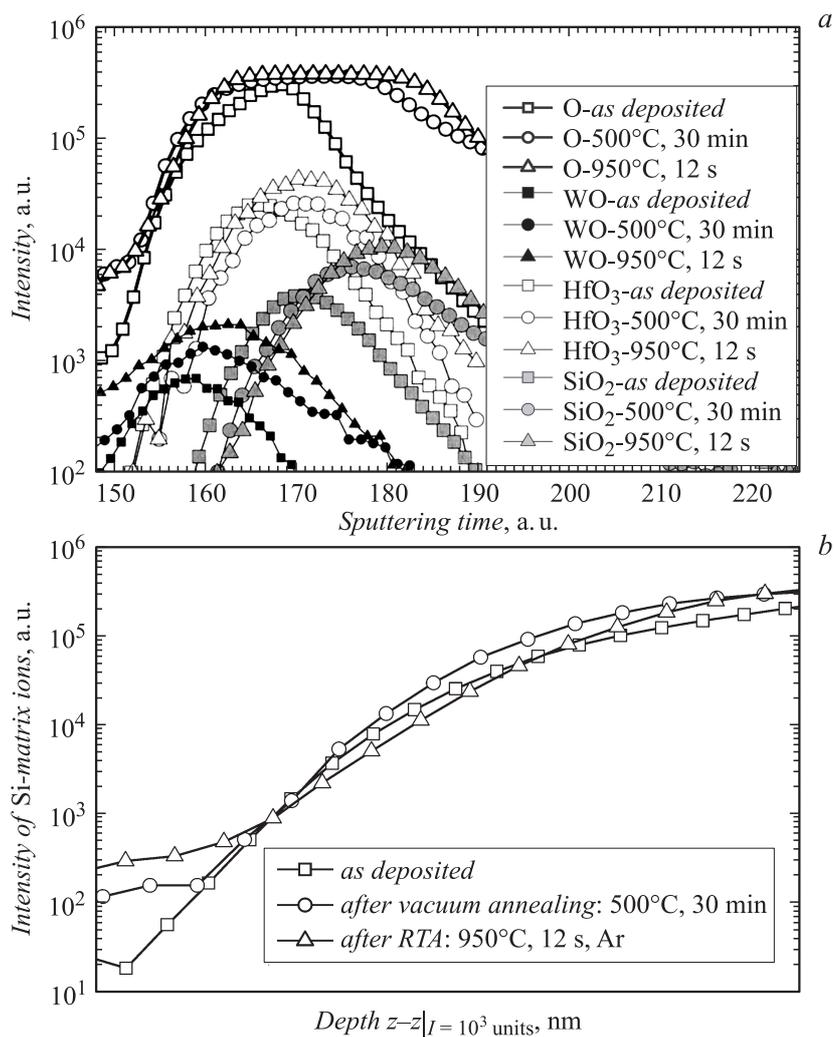


Рис. 2. Динамика изменения профилей ВИМС при отжигах структур W(150 nm)/HfO₂(5 nm)/Si(100) для отрицательных однозарядных ионов: *a* — кислорода O и оксидных фаз WO, HfO₃ и SiO₂, *b* — матрицы Si.

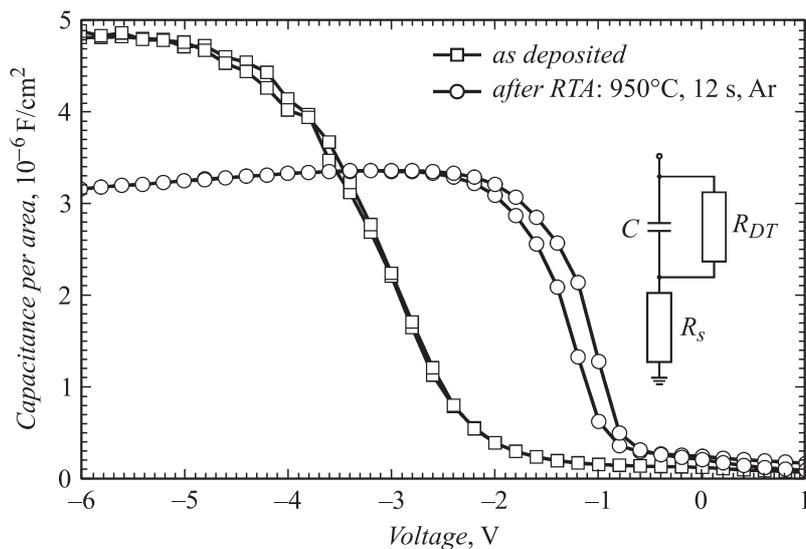


Рис. 3. Высокочастотная ВФХ для структуры W(150 nm)/HfO₂(5 nm)/Si(100) в исходном состоянии и после БТО.

В первом случае снятие профилей ВИМС выполнялось в местах вытравленных W-контактных площадок, т.е. на поверхности диэлектрика HfO₂. При этом регистрировались отрицательные однозарядные вторичные ионы Si, O, HfO₂, HfSi, HfO₃, SiO₂ и SiO и использовалась шкала глубин, для чего осуществлялся контроль кратера травления на профилометре Talystep. На рис. 1 представлены профили ВИМС для указанных областей структуры W/HfO₂/Si(100) после БТО. Физическая толщина слоя диэлектрика d оценивалась по длине „полки“ на профиле интенсивности ионов O. Из рис. 1 видно, что после высокотемпературного отжига она составила ~ 6.5 nm, что на 30% больше толщины исходной пленки HfO₂ (5 nm). Следует отметить, что характер изменения профилей ВИМС соответствует формированию переходного слоя на границе раздела HfO₂/Si, предложенного в работе [5]: $\text{HfO}_2 \rightarrow \text{HfSi}_x\text{O}_y \rightarrow (\text{HfSi}_x + \text{SiO}_x + \text{Si}) \rightarrow \text{Si}$. Образование силикатонного слоя HfSi_xO_y стимулируется увеличением температуры отжига и дефицитом кислорода в исходной пленке Hf₂ [4,5]; последний

в нашем эксперименте обеспечивался распылением мишени HfO_2 в плазме Ar^+ без добавления кислорода.

Во втором случае снятие профилей ВИМС выполнялось при ионном травлении структуры $\text{W}/\text{HfO}_2/\text{Si}$ (100) на глубину металлизации, т. е. более чем на 150 nm. Здесь регистрировались отрицательные однозарядные ионы Si, O, HfO_3 (HfO_2), SiO_2 , (SiO), W_2 и WO и использовалась шкала времени травления. Момент прохождения границы раздела W/HfO_2 определялся по резкому падению интенсивности кластерного иона W_2 и возрастанию интенсивности ионов O. Экспериментальные образцы структур $\text{W}/\text{HfO}_2/\text{Si}$ (100) были трех типов: 1) непосредственно после нанесения слоев W/HfO_2 (as-deposited), 2) после вакуумного отжига (500°C , 30 min), 3) после БТО (950°C , 12 s, Ar). На рис. 2 для данных образцов отражена динамика изменения профилей ВИМС ионов кислорода и сопутствующих оксидных фаз (рис. 2, *a*), а также матрицы Si (рис. 2, *b*). Из рис. 2, *a* видно, что при переходе типов эксперимента 1) \rightarrow 2) \rightarrow 3) на профилях интенсивности ионов O наблюдалась тенденция к формированию и уширению „полки“ из-за увеличения суммарного вклада сигналов от оксидов элементов Hf, Si и W. Возрастание интенсивности сигнала от ионов HfO_3 (HfO_2) мы объясняем насыщением химических связей Hf–O при отжиге. На присутствие переходного слоя HfSi_xO_y в образцах указывают два фактора: наличие обширной области перекрытия сигналов от ионов HfO_3 (HfO_2) и SiO_2 (SiO) (рис. 2, *a*) и повышение уровня сигнала для низкоконцентрационных участков профилей ВИМС ионов Si (рис. 2, *b*). На последнем рисунке профили для образцов всех типов были сведены (параллельным переносом) в одну точку по глубине на уровне интенсивности сигнала $\sim 10^3$. Благодаря этому видно, что с увеличением температуры отжига активизируется процесс проникновения атомов подложки в переходный слой на границе раздела HfO_2/Si (100). Следует отметить, что рост интенсивности ионов от всех оксидных фаз наблюдался в отсутствие поступления кислорода в структуру $\text{W}/\text{HfO}_2/\text{Si}$ (100) из внешнего источника. При этом пленка W металлический блеск не меняла, что также указывало на внутренний характер процессов. Данные результаты согласуются с результатами [7], где источник поступления кислорода при увеличении толщины high-*k* диэлектрика связывали с самой пленкой W.

Электрические параметры образцов структур после типов эксперимента 1) и 3) были определены с помощью высокочастотных (0.9 и 1.0 MHz) измерений ВФХ, выполненных на установке Keithley 4200-SCS

с зондовым устройством MicroZoom (Model № 700). Результаты ВФХ приведены на рис. 3. Построение ВФХ выполнялось в соответствии с методикой измерений для ультратонких диэлектриков [10]. Была использована трехэлементная эквивалентная схема замещения (изображена на вкладке рис. 3), элементами которой являлись: сопротивление утечки R_{DT} (Direct Tunneling), последовательное сопротивление от подложки и верхних металлических контактов R_S (Series) и расчетная емкость C для построения ВФХ. Из рис. 3 видно, что значение C_{\max} (емкость high- k диэлектрика) для структуры W/HfO₂/Si(100) до отжига составляло $4.8 \cdot 10^{-6}$ F/cm², а после БТО — $3.2 \cdot 10^{-6}$ F/cm². При этом наблюдалось смещение кривых ВФХ в сторону положительных напряжений, что согласуется с поведением ВФХ после отжига в работе [7] для данного вида структур. Оценка параметра k проводилась на основании формулы плоского конденсатора:

$$k = \frac{d \cdot C_{\max}}{\varepsilon_0}, \quad (1)$$

где d — физическая толщина диэлектрика, см; C_{\max} — максимальная удельная емкость в состоянии аккумуляции, F/cm²; ε_0 — диэлектрическая постоянная вакуума, $8.85 \cdot 10^{-14}$ F/cm. Расчет показал, что уменьшение C_{\max} сопровождалось уменьшением значения k от 27 до 23.

Таким образом, уменьшение значений C_{\max} и k в исходных структурах типа W/ультратонкий HfO₂/Si(100) оказалось тесно связанным с происходящими в них явлениями переноса и образования новых фаз в условиях отжига. Эти явления сопровождалось увеличением общей толщины оксидного слоя и увеличением в его составе доли силикатной фазы, образующейся на нижней границе раздела структуры W/HfO₂/Si(100). Причиной образования на верхней границе раздела фазы типа WO_x является остаточный кислород, присутствующий изначально в исходной структуре W/HfO₂/Si(100).

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП „Диагностика микро- и наноструктур“ при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ.

Список литературы

- [1] Синтез, свойства и применение диэлектриков с высокой диэлектрической проницаемостью в кремниевых приборах / Отв. ред. А.Л. Асеев и В.А. Гриценко. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2011. 157 с.

- [2] *Robertson J.* // Eur. Phys. J. Appl. Phys. 2004. V. 28. P. 265–291.
- [3] *Jeong S.-W., Kim K.S., You M.T.* et al. // J. Korean Phys. Soc. 2005. V. 47. P. S402–S403.
- [4] *Jiang R., Li Z-F.* // Chin. Phys. Lett. 2009. V. 26. N 5. P. 057101-(1-4).
- [5] *Tan T.-T., Liu Zh.-T., Liu W.-T.* et al. // Chin Phys. Lett. 2008. V. 25. N 10. P. 3750–3752.
- [6] *Kobayashi H., Imamura K., Fukayama K.* et al. // Surf. Sci. 2008. V. 602. P. 1848–1953.
- [7] *Preisler E.J., Guha S., Copel M.* et al. // Appl. Phys. Lett. 2004. V. 85. N 25. P. 6230–6232.
- [8] *Inoue T., Suzuki K., Miura H.* // Proc. Int. Conf. Simulation of Semiconductor Processes and Devices (SISPAD). 2009. P. 198–202.
- [9] *Рудаков В.И., Богоявленская Е.А., Денисенко Ю.И.* и др. // Микроэлектроника. 2011. Т. 40. № 6. С. 418–423.
- [10] *Kevin J. Yang, Chenming Hu* // IEEE Trans. on Elec. Dev. 1999. V. 46. N 7. P. 1500–1501.